

⑨Int.Cl.<sup>1</sup> 分類番号 91B7-4J  
C 08 L 71/12 7148-4F  
B 32 B 27/28 6122-4F  
C 08 K 57/3477  
// C 08 F 289/02 MRS 6917-4J  
⑨公開 平成4年(1992)3月24日  
⑨特許請求 請求項の数 9 (全13頁)

⑨発明の名称 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物並びにこれを用いた複合材料および阻層体

⑨特 願 平2-207641

⑨出 願 平2(1990)8月7日

⑨発 明 者 片 寄 照 雄 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内  
⑨発 明 者 佐 々 木 晴 永 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内  
⑨出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区気楽1丁目2番6号  
⑨代 理 人 井理士 野崎 映也

明 細 書

1. 発明の名称

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

並びにこれを用いた複合材料および阻層体

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂、(b)トリアリルイソシアヌレート、および(c)無飽和充填材からなる硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物であって、(a)成分が99~100重量部、(b)成分が1~90重量部、かつ(1)成分の和が98~40重量部、(2)成分が2~60重量部であり、かつ(a)~(c)成分の和が99~100重量部、(c)成分が1~90重量部であることを特徴とする硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

(2) 請求項1記載の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物からなるフィルム。

(3) 請求項1または2記載の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を用いて得られた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

ポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

(4) 請求項3記載の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物からなるフィルム。

(5) (a) 不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂、(b)トリアリルイソシアヌレート、(c)無飽和充填材および(d)基材からなる硬化性複合材料であって、(a)成分が98~40重量部、(b)成分が1~90重量部、かつ(1)成分の和が98~40重量部、(2)成分が2~60重量部であり、かつ(a)~(c)成分の和が99~100重量部、(c)成分が1~90重量部、かつ(1)成分の和が98~40重量部、(2)成分が2~60重量部であることを特徴とする硬化性複合材料。

(6) 請求項5記載の硬化性複合材料を用いて得られた硬化性複合材料。

(7) 請求項6記載の硬化性複合材料と金属箔からなる積層体。

(8) 金属箔ベース上に請求項6記載の硬化性複合材料を用いて得られた硬化性複合材料。

からなる絶縁層を積層した阻層体。

(9) 金属箔ベース上の少なくとも片面に請求項6記載の硬化性複合材料からなる絶縁層が積層されており、かつ該絶縁層の少なくとも最表層に金属箔が積層されていることを特徴とする金属箔阻層体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物およびこれを硬化して得られる硬化体に関する。

さらに本発明は、該樹脂組成物と基材からなる複合材料、その硬化体、硬化体と金属箔からなる阻層体、および硬化体と金属箔からなる阻層体に開する。

本発明の樹脂組成物は、硬化後に優れた機械特性、耐薬品性、耐熱性、寸法安定性、電気特性を示し、電気絶縁、宇宙・航空機産業等の分野において誘電材料、絶縁材料、耐熱材料等に用いることができる。特に片面、両面、多層プリント基板、セミリジッド基板、放熱性に優れた基板等

として用いることができる。

(従来の技術)

近年、通信用、民生用、産業用等の電子機器の分野における実装方法の小型化、高密度化への需要は著しいものがあり、それに伴って材料の面でもより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性が要求されつつある。例えばプリント配線基板としては、従来のフェノール樹脂やエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を材料とする銅箔積層板が用いられてきた。これらは各種の性能をバランスよく有するものの、電気特性、特に高周波領域での誘電特性が悪いという欠点を持っている。また、寸法安定性が悪く、高周波回路の設計時に問題を生じている。

この問題を解決する新しい材料としてポリフェニレンエーテルが近年注目を浴び、銅箔積層板への応用が試みられている。しかし、高周波回路の設計には、特定の周波数の制御、高寸法安定性が求められ、これをすべて満足できる材料がなかった。

(a) ~ (c) 成分の和 100重量部を基準として、(a) + (b) 成分が99~100重量部、(c)成分が1~90重量部であることを特徴とする硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を提供する。

本発明の第2は、上記第1発明の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を硬化して得られた硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を提供する。

本発明の第3は、上記第1発明の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材からなる硬化性複合材料を提供する。

本発明の第4は、上記第3発明の硬化性複合材料を硬化して得られた硬化複合材料を提供する。

本発明の第5は、上記第4発明の硬化複合材料と金属箔からなる積層体を提供する。

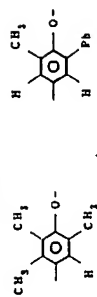
本発明の第6は、金属箔ベース上に上記第4発明の硬化複合材料からなる絶縁層を積層した阻層体を提供する。

最後に本発明の第7は、金属箔ベース上の少なくとも片面に上記第4発明の硬化複合材料からなる



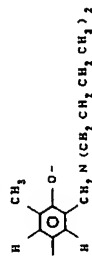
## 特開平4-91160 (5)

酸メチルなどの不飽和結合を持つ重合性モノマーをグラフト重合させて得られる単位または末端基。一般式 (V) の単位の例としては、



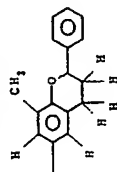
等が送られる。

一般式 (VI) の単位の例としては、



事が挙げられる。

一般式(Ⅶ)の基礎例としては、



ハライドは、一種のみあるいは二種以上をあわせて用いることができる。

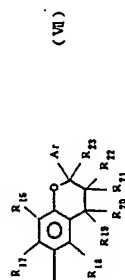
本発明の (a) 成分に用いられる不飽和基が導入されたポリアクリレンエーテル樹脂は、例えば特開昭84-59828号、同84-59829号、特願平1-113425号、同1-113426号、特願平1-52041号、同1-53703号に開示された方法に従い、一般式(1)のポリアクリレンエーテル樹脂を有級基(Ⅲ)および/または、緩いでアルケニルハライド(Ⅳ)および/またはアルケニルハライド(Ⅳ)で置換反応することにより製造することができ、

本方法に従って製造されるポリフェニレンエーテル樹脂は、少なくとも次の二種ないし三種の構造式で表わされる単位より構成される。

(以下余白)

(式中、 $R_9 \sim R_{15}$ は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を置き、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ が同時に水素であることではない。]

(三) 次の一般式で表わされる求積法、



(式中、 $R_{18} \sim R_{20}$  は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を兼ね、 $R_{21} \sim R_{23}$  は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基を兼ね、 $A, R$  はアリール基、置換アリール基を兼ねる。)

iv) 上記式 (II) および一般式 (V) ~ (VII) の単位または末端基に対し、スチレン、メタクリル

事が挙げられる。

次に一般式(Ⅲ)のアルケニルハライドの員は、  
 例を挙げると、アリルクロライド、アリルブ  
 ロマイド、アリルアキオグライド、4・プロモ  
 1・ブテン、トランス・およびまたはシス・  
 1・プロモ・2・ブテン、トランス・および/  
 またはシス・1・クロ・2・ブテン、1・クロ  
 2・メチル・2・プロペン、5・プロモ・ブ  
 1・ペンテン、4・プロモ・2・メチル・2・ブ  
 テン、6・プロモ・1・ヘキセン、5・プロモ・  
 2・メチル・2・ペンテン等がある。

一般式 (IV) のアルキルハライドの具体的な例を挙げるとプロパルギルクロライド、プロパルギルブromaid、プロパルギルイオタaid、4・プロモ・1・ブチン、4・プロモ・2・ブチン、5・プロモ・1・ペンチン、5・プロモ・2・ペンチン、1・ヨード・2・ペンチン、1・ヨード・3・ヘキシン、6・プロモ・1・ヘキシン等がある。

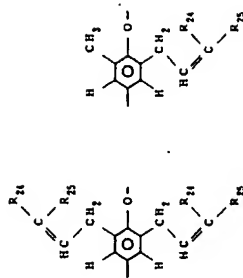
これらのアルケニルハライドおよびアルキニル

持照平 4-91160 (6)

以上20重量%以下の硬脂である。本発明に用いられる不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂中には、必ずしもハロゲンが含まれる必要はない。しかしながらハロゲンが特に酸素、臭素である場合には、本発明の酸化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物に耐熱性を付与するという効果がある。耐熱性を付与する場合好ましいハロゲンの含量は1重量%以上である。しかし30重量%を超えるとポリフェニレンエーテル樹脂自体の熱安定性が低下するので好ましくない。

上記の方法で得られる不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂の好ましい例としては、以下に述べる樹脂とアリルプロマイド、アリルクロライド、プロパルギルプロマイド、プロパルギルクロライドの反応生成物からなる樹脂を挙げる  
ことができる。

2,6-ジメチルフェノールの単独組合で得られるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)のポリスチレングラフト共重合体、

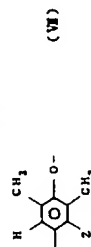


〔式中、 $R_{24}$ 、 $R_{25}$ は各々独立に水素、アルキル基、フェニル基を要す。〕

具体的な例としては、米国特許第 3420262号に開示されているような 2-アリル・6-メチルフエノールと、2,8-ジメチルフエノールの共重合体、米国特許第 3281393号に開示されているような 2-アリル・4-プロモフェノールと、2,8-ジメチル・4-プロモフェノールの共重合体、特公明願 83-41733 号に開示されているような 2,6-ジブレンフェノールと、2,6-ジブレンフェノールと、2,8-ジブレンフェノールの共重合体である。

〔式中、Rは前記アルケニル基(Ⅲ')および／  
またはアルキニル基(Ⅳ')を表わす。〕

さらには上記の他、次の単位を含むこともある。



(式中、Zはハロゲンを表わす。)

上記一般式(Ⅳ)に由来するハロゲンの含量は、  
ポリアリフェニレンエーテル樹脂を基準として0以  
上30質量%以下の範囲であり、より好ましくは0

2, 8 - ジメチルフエノールと 2, 5, 8 - トリメチルフエノールの共重合体、2, 6 - ジメチルフエノールと 2, 8 - ジメチル - 3 - フェニルフエノールの共重合体、2, 6 - ジメチルフエノールを多官能性フェニル化合物 Q (← H) <sup>1</sup> (m は 1 ~ 6 の整数) の存在下で重合して得られた多官能性ポリフェニレンエーテル樹脂、例えば特開 83 - 330122 号、特開平 1 - 29748 号に開示されているような一般式 (V) および (VI) の単位を含む共重合体、例えば特開平 1 - 135783 号に開示されているような一般式 (V) の単位および一般式 (VII) の単位を含む樹脂等。

本発明の硬化性ポリフエニレンエーテル樹脂組成物に用いられる不飽和基を含むポリフエニレンエーテル樹脂の他の例としては、次のような繰り返し単位を含む樹脂を挙げることができる。

(以下空白)

を添加して得られる樹脂も本発明に用いられる不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂の好ましい例の一つである。

本発明において用いられる不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂の不飽和基の含量の範囲は、次式の定義に従った場合 0.1モル%以上 100モル%以下、より好ましくは 0.3モル%以上 50モル%以下が好適である。

$$\text{不飽和基の含量} = \frac{\text{不飽和基の全モル数}}{\text{フェニル基の全モル数}} \times 100 \quad (\text{モル}\%)$$

不飽和基の含量が 0.1モル%を下まわると硬化後の耐腐蝕性の改善が不十分となるので好ましくない。逆に 100モル%を越えると硬化後において非常に脆くなるので好ましくない。

また本発明において用いられる不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂の分子量については、30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度係数 $\eta_{sp}/C$ が 0.1~1.0 の範囲にあるものが良好に使用できる。

本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂

たらず。

本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の (c)成分として用いられる無機充填材とはガラスバルーン、シリカバルーン、シリカ、アルミナ、二酸化チタン、酸化アルミニウム、タルク、マイカ、ガラスビーズ、チタン酸バリウムなどが挙げられ、それぞれ単独で、または二種以上併せて用いることができるが、これらに限定されない。

バルーン状の無機充填材は、中空状であるため誘電率を低く抑え、誘電損失も低くするとともに、寸法安定性、耐熱性を向上させる効果がある。サイズは 100 $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

シリカ、アルミナ、二酸化チタンなどの誘電率の高い無機充填材を用いることにより、これを含む硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物からなる成形物の誘電率を広範囲に亘って任意に制御することができる。

以上説明した (a)~(c) の 3つの成分のうち (a)成分と (b)成分の配合割合は、両者の和 100重量部を基準として (a)成分が 98~40重量部、(b)

成分が 2~60重量部であり、より好ましくは (a)成分が 95~50重量部、(b)成分が 5~10重量部の範囲である。

(b)成分が 2重量部以下では耐薬品性の改善が不十分であり好ましくない。逆に 60重量部を越えると耐熱性、耐水性、吸湿特性が低下し、また硬化後において非常に脆い材料となるので好ましくない。

また (c)成分の配合割合は、(a)~(b)成分の和 100重量部を基準として (a)+(b)成分が 99~10重量部、(c)成分が 1~90重量部であり、より好ましくは (a)+(b)成分が 95~20重量部、(c)成分が 5~80重量部、さらに好ましくは (a)+(b)成分が 90~30重量部、(c)成分が 10~70重量部の範囲である。

(c)成分が 90重量部を越えると耐薬品性が不十分であったり、硬化するように金属屑等と接合させた場合、接合強度が得られず好ましくない。

本発明において、(a)成分として不飽和基と同時には臭素または塩素を含むポリフェニレンエー

テルのものが製造できる。フィロムの製造に用いた組成は、特に限定するものではないが、(a)成分と (b)成分の和 100重量部を基準として (a)成分が 98~50重量部、(b)成分が 2~50重量部の範囲であり、かつ (a)+(b)成分の和 100重量部を基準として (a)+(b)成分が 90~30重量部、(c)成分が 10~70重量部の範囲である。(b)成分が上記の範囲未満では前述の通り耐薬品性や金属屑との接合性が不十分であり好ましくない。逆に上記の範囲を越えるとフィロムが脆くなるため好ましくない。

本発明の樹脂組成物は、後述するように加熱等の手段により交鎖反応を起こして硬化するが、その際の温度を低くしたり交鎖反応を促進する目的でラジカル開始剤や硬化剤を含ませ使用してもよい。

ラジカル開始剤としては、通常の過酸化物が使用できる。

本発明の樹脂組成物は、上記のラジカル開始剤、

ル樹脂を用いると、難燃性の樹脂組成物を得ることができ、難燃性を付与するための好ましいハロゲン含量は、(a)~(c)成分の和を基準として 5重量%以上、より好ましくは 10重量%以上である。

上記の (a)~(c) の 3つの成分を配合する方法としては、三者を溶媒中に均一に溶解または分散させる溶液混合法、あるいは押し出し機等により加熱して行う溶融ブレンド法等が利用できる。

溶液混合に用いられる溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエチレンなどのハロゲン系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒などが好適で、あるいは二種以上を組み合わせる。

本発明の樹脂組成物は、特に限定するものではないが、フィロム状として良好に使用することができる。その製造方法としては、例えば通常の溶融成形法（キャスティング法）等が利用できる。任

意の他の用途に応じて所望の性能を付与する目的で本来の性質を損わない範囲の量の添加剤を配合して用いることができる。添加剤としては、難燃防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤などが挙げられる。また難燃性の一例の向上を図る目的で、塩素系、臭素系、リン系の難燃剤や、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NaSbO}_3$ 、 $1/4\text{H}_2\text{O}$ 等の難燃剤を併用することもできる。さらには、例えばアリルグリシジルエーテル、グリンジルメタクリレート、グリンジルアクリレートなどの架橋性のモノマー、ポリフェニレンエーテルをはいじめとする熱可塑性樹脂、あるいは他の熱硬化性樹脂を一種または二種以上配合することも可能である。

本発明の第2の硬化ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物は、以上に述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を硬化することにより得られるものである。硬化の方法は任意であり、熱、光、電子線等による方法を採用することができる。

加熱により硬化を行う場合その温度は、ラジカル開始剤、硬化剤の有無やその種類によっても異なるが、80〜300℃で、より好ましくは150〜250℃の範囲で選ばれる。また時間としては1分〜10時間程度、より好ましくは1分〜5時間である。

得られた硬化ポリフエニレンエーテル樹脂組成物は、赤外吸収スペクトル法、高分解能質量分析法、元素分析、熱分解ガスクロマトグラフィー等の方法を用いて樹脂組成を解析することができる。

本発明の硬化ポリフエニレンエーテル樹脂組成物は、特に限定するものではないが、フィルム状として良好に使用することができる。

またこの硬化ポリフエニレンエーテル樹脂組成物は、第4発明として後述する硬化複合材料と同様、金属箔および/または金属板と張り合せて用いることができる。

次に本発明の第3および第4である硬化性複合材料とその硬化体について説明する。

本発明の硬化性複合材料は、本発明の第1とし

重量%より多くなくとも複合材料の誘電特性や導電性が劣り好ましくない。

本発明の複合材料には、必要に応じて樹脂と基材の界面における接着性を改善する目的でカップリング剤を用いることができる。カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコニウム系カップリング剤等一般のものが使用できる。

本発明の複合材料を製造する方法としては、例えば本発明第1の項で説明した(a)〜(c)成分と、必要に応じて他の成分を前述のハロゲン系、芳香族系、ケトン系等の樹脂もしくはその混合溶媒中に均一に溶解または分散させ、基材に含浸させた後乾燥する方法が挙げられる。

含浸は浸漬（ディッピング）、塗布等によって行われる。含浸は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、またこの樹脂組成物と基材の界面に希薄液の溶液を用いて含浸を繰り返して、最終的に希薄とする樹脂組成物および樹脂に調整することも

可能、時間1分〜5時間の範囲で行うことができる。

最後に本発明の第5、第6、および第7である樹脂体、複合板、金属箔張り複合板について説明する。

本発明の樹脂体とは、本発明の第4として上で説明した硬化複合材料と金属箔より構成されるものである。また樹脂体とは、同じく硬化複合材料と金属箔より構成されるものであり、金属箔張り複合板とは、硬化複合材料、金属箔、および金属箔より構成されるものである。

ここで用いられる金属箔としては、例えば銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、5〜200μm、より好ましくは5〜100μmの範囲である。

また金属箔としては、例えば鉄板、アルミニウム板、ケイ素鋼板、ステンレス板等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、0.2mm〜10mm、より好ましくは0.2mm〜5mmの範囲である。金属箔は使用に先立ち、その接着性を改善するための研

金属箔が研削される。この際金属箔は最良層として用いられるが、最良層以外に中間層として用いてもよい。

上記の他、樹脂と硬化を複数回繰り返して多層化することも可能である。

金属箔および金属箔の接着には接着剤を用いることもできる。接着剤としては、エポキシ系、アクリル系、フェノール系、シアノアクリレート系等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

上記の樹脂成形と硬化は、本発明第4と同様の条件で行うことができる。

#### 【実施例】

以下、本発明を一層明確にするために実施例を挙げて説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものではない。

#### （実施例1）

平均粘度率14%、 $\eta_{sp}/C=0.82$  (30℃、0.5g/dl、クロロホルム溶液)のアリル基置換ポリフエニレンエーテルを特開昭64-59829号に開示さ

樹脂や樹脂布によるサンディング、浸式プラスチック、乾式プラスチック等の機械的研削を行い、さらに樹脂、エッチング、アルマイト処理、化成炭酸塩型等を施して用いることができる。アルミニウム板では、研削後炭酸ナトリウムで脱脂し、水酸化ナトリウムでエッチングするのが好ましいが、特にこの方法に限定されない。

本発明の樹脂体、樹脂板、および金属箔張り樹脂板を製造する方法としては、例えば本発明第3として上で説明した硬化複合材料と、金属箔および/または金属箔を目的に応じて所定の層構成で積層し、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に熱硬化させる方法とを挙げることができる。

例えば樹脂体においては、硬化性複合材料と金属箔が任意の層構成で積層される。金属箔は表面としても中間層としても用いることができる。樹脂板においては、金属箔をベースとしその片面または両面に硬化性複合材料が積層される。

金属箔張り樹脂板においては、金属箔をベースとしその片面または両面に硬化性複合材料を介して

れた公知の方法にしたがって $\eta_{sp}/C=0.56$ のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)より合成した。

このアリル基置換ポリフエニレンエーテルとトリアルシルシシアヌレート、シリカバルーン、開始剤、熱硬化剤および熱硬化剤を表1に示した組成でクロロホルムに溶解または分散させ、チフロン板上に流して成膜した。得られたフィルムは厚さが約100μmであった。成膜性は良好であった。

このフィルムをエアーオーブン中で乾燥させた後、真空プレス中で200℃×80分の条件で成形、硬化させ、厚さ約1mmの硬化物を得た。

この硬化物はトリクロロエチレン中で5分間煮沸しても外観に変化は認められなかった。物性を表1に示す。

#### （比較例1）

実施例1に示した組成のうちシリカバルーンを省略し、用いなかった以外は同じ条件でフィルムを作成した。



(比較例2～3)

無機充填材を用いないで表1に示す組成で行った以外は実施例2～4とおなじ条件で樹脂体を得た。

(発明の効果)

本発明の硬化性ポリフエニレンエーテル樹脂組成物は誘電特性に優れ、かつ広範囲に亘って誘電率を制御することができる。また耐熱性、寸法安定性にも優れており、電気配線、電子配線、宇宙・航空機配線等の分野において誘電材料、絶縁材料、耐熱材料として有用である。とくに片面、両面、多層プリント基板、セミリジッド基板、金箔ベース基板、多層プリント基板用プリプレグとして好適に用いられる。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 弁護士 野崎 昭也